

9. *Titov Yu.O., Chumak V.V., Slobodyanik M.S.* // Укр. хім. журн. -2005. -**71**, № 1. -С. 19—23.
 10. *Slobodyanik N.S., Titov Y.A., Chumak V.V.* // Theoret. and Experim. Chemistry. -2005. -**41**, № 1. -Р. 53—57.

11. *Фесенко Е.Г.* Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. -М.: Атомиздат, 1972.
 12. *Ненашева Е.А., Ротенберг В.А., Гиндин Е.И., Прохвятилов В.Г.* // Изв. АН СССР, Сер. неорганические материалы. -1979. -**15**, № 10. -С. 1890—1892.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 10.11.2005

УДК 547+546.712'742'562

Р.А. Дорошук, Д.Н. Хоменко, В.А. Овчинников, Р.Д. Лампека

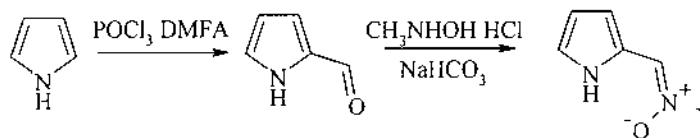
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ *d*-МЕТАЛЛОВ И УРАНИЛ-ИОНА С С-2-ПИРРОЛ-N-МЕТИЛНИТРОНОМ

Синтезированы новый лиганд С-2-пиррол-N-метилнитрон и координационные соединения на его основе с ионами цинка, кадмия, палладия, марганца и уранил-ионом. Полученные соединения исследованы с помощью ИК-, ЯМР-спектроскопии и методом рентгеноструктурного анализа.

Создание новых эффективных лигандных систем и синтез на их основе координационных соединений с заданными свойствами является одним из основных и наиболее перспективных направлений развития современной координационной химии [1]. К таким системам следует отнести нитроны, которые могут координироваться к центральному атому за счет наличия высокой электронной плотности на атоме кислорода нитронной группы [2]. В литературе описаны свойства алифатических, шестичленных ароматических и гетероциклических нитронов [3, 4]. Интерес к синтезу и исследованию таких соединений вызван возможностью их использования для синтеза изоксазолидиновых систем, широко применяемых для синтеза разнообразных органических соединений, в частности, 1,3-аминоспиртов и α -ненасыщенных кетонов [5]. С другой стороны, изоксазолидины являются биологически активными веществами и используются в фармацевтической практике [5].

Поэтому целью данной работы было исследование координационного поведения С-2-пиррол-N-метилнитрона (2NP) с некоторыми *d*-металлами и уранил-ионом. Следует отметить, что в отличие от других типов нитроны, содержащие пятичленный гетероциклический фрагмент, и их комплексы практически не изучались.

Синтез С-2-пиррол-N-метилнитрона проводили по схеме с использованием методик, приведенных в работах [6, 7]:



Комплексные соединения синтезировали по общей методике, состоящей в следующем. Соль металла (0.3 ммоль, хлорид или нитрат) растворяли в 5 мл метанола. К полученному раствору прибавляли раствор лиганда 2NP (0.6 ммоль в 5 мл метанола). Полученные кристаллические вещества промывали толуолом и высушивали. В работе синтезированы координационные соединения 2NP с ионами цинка, кадмия, палладия, марганца и уранил-ионом.

ИК-спектры синтезированных соединений в области 400—4000 см^{-1} были записаны на приборе UR-20 (таблетки KBr). Спектры ЯМР ^1H измерены на спектрометре Mercuri 400 фирмы Varian (400 МГц) при комнатной температуре в CD_3CN . Взаимодействие 2NP с лантаноидным сдвигающим реагентом (ЛСР) $\text{Eu}(\text{ФОД})_3$ (ФОД — остаток 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил октан-4,6-диона) проводили, добавляя к раствору взвешенного образца изучаемого вещества в дейтерохлороформе порции ЛСР и записи спектров ЯМР ^1H полученных растворов. Величины химических сдвигов для каждого из протонов обрабатывали методом наименьших квадратов и экстраполяцией находили сдвиги при соотношении ЛСР : субстрат = 1:1. Определенные таким обра-

зом лантаноидные индуцированные сдвиги (ЛИС) сигналов использовали для последующего анализа. В качестве внутреннего стандарта химических сдвигов применяли ТМС, в качестве ЛСР — коммерческие реактивы без дополнительной очистки.

Соотношение металл : лиганд в синтезированных комплексах устанавливали методом атомно-абсорбционной спектрометрии, измеряя концентрацию металла в образце после его разрушения. Для всех исследованных систем соотношение металл:лиганд составляет 1:2.

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов синтезированных соединений проведено при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4. При съемке структуры лиганда использовали $\text{CuK}\alpha$ -линии (длина волны — 1.54056 Å), для структуры комплексов — $\text{MoK}\alpha$ -линии (длина волны — 0.71073 Å). Для структуры 2NP с уранил-ионом учитывали поглощение методом пси-

сканирования [8]. Структура лиганда решена прямым методом, а структуры комплексов — методом Паттерсона. Структуры уточнялись по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода частично локализованы из разностного синтеза Фурье, остальные задавались геометрически. Все расчеты выполнены по программам SHELXS-86 и SHELXL-93 [9, 10]. Основные кристаллографические данные и параметры экспериментов приведены в табл. 1, некоторые геометрические характеристики — в табл. 2—4.

ИК-спектр лиганда 2NP характеризуется интенсивной полосой поглощения при 1145 см^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям группы N–O. Кроме этого, в спектре наблюдается уширенная полоса поглощения средней интенсивности при 1630 см^{-1} , отвечающая сопряженной системе двойных связей гетероцикла и нитронной группы. В ИК-спектрах координационных соединений на основе 2NP наблюдается

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и параметры рентгендифракционных экспериментов для соединений 2NP, $\text{Cd}_2(2\text{NP})_4(\text{NO}_3)_4$, $\text{UO}_2(2\text{NP})_2(\text{NO}_3)_2$

Характеристика	2NP	$\text{Cd}_2(2\text{NP})_4(\text{NO}_3)_4$	$\text{UO}_2(2\text{NP})_2(\text{NO}_3)_2$
Эмпирическая формула	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Cd}_2\text{N}_{12}\text{O}_{16}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{U}$
<i>M</i>	124.14	969.42	642.34
Температура, К	293	293	293
Длина волны, Å	1.54056	0.71073	0.71073
Параметры элементарной ячейки, Å, град.	<i>a</i> =8.458(2) <i>b</i> =19.048(4) <i>c</i> =18.044(4) β =103.49(3)	<i>a</i> =21.298(4) <i>b</i> =12.515(3) <i>c</i> =13.308(3) β =90.64(3)	<i>a</i> =7.2390(10) <i>b</i> =13.352(3) <i>c</i> =9.796(2) β =93.65(3)
Сингония	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная
Пространственная группа	<i>P</i> 2(1) <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2(1) <i>n</i>
<i>Z</i>	16	8	2
<i>V</i> , Å ³	2826.8(11)	3547.0(13)	944.9(3)
<i>F</i> (000)	1136	1936	604
Размер кристалла, мм, диаметр сферического кристалла, мм	0.15×0.20×0.20	0.43	0.34
<i>D</i> _{расч} , г/см ³	1.251	1.815	2.258
μ , мм ⁻¹	0.092	1.287	8.655
Измеренные отражения	4530	4029	2191
Независимые отражения	4211	3859	2034
Отражения с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3128	2878	1247
Количество параметров	487	244	137
Конечный <i>R</i> -фактор	<i>R</i> ₁ =0.0424, <i>wR</i> ₂ =0.1243	<i>R</i> ₁ =0.0358, <i>wR</i> ₂ =0.0942	<i>R</i> ₁ =0.0333, <i>wR</i> ₂ =0.0902
<i>R</i> -фактор по всем рефлексам	<i>R</i> ₁ =0.0643, <i>wR</i> ₂ =0.1419	<i>R</i> ₁ =0.0648, <i>wR</i> ₂ =0.1184	<i>R</i> ₁ =0.0775, <i>wR</i> ₂ =0.1139
Максимальный пик разности синтеза Фурье, e/Å ³	0.191	0.658	1.798

Т а б л и ц а 2

Геометрические параметры структуры 2NP

Длины связей, Å	Значения валентных углов, град.
O(11)–N(11)	1.316(2)
N(22)–C(26)	1.347(3)
N(22)–C(23)	1.375(3)
O(21)–N(21)	1.319(2)
O(41)–N(41)	1.319(2)
N(11)–C(12)	1.301(3)
N(11)–C(11)	1.459(3)
N(42)–C(46)	1.348(3)
N(42)–C(43)	1.369(3)
N(31)–C(32)	1.292(3)
N(31)–O(31)	1.319(2)
N(31)–C(31)	1.453(3)
N(32)–C(36)	1.350(3)
N(32)–C(33)	1.379(3)
N(41)–C(42)	1.301(3)
N(41)–C(41)	1.458(3)
C(43)–C(44)	1.394(3)
C(43)–C(42)	1.410(3)
N(12)–C(16)	1.355(3)
N(12)–C(13)	1.368(3)
C(13)–C(14)	1.389(3)
C(13)–C(12)	1.414(3)
C(23)–C(24)	1.381(3)
C(23)–C(22)	1.422(3)
N(21)–C(22)	1.294(3)
N(21)–C(21)	1.464(3)
C(33)–C(34)	1.391(3)
C(33)–C(32)	1.420(3)
C(14)–C(15)	1.390(3)
C(24)–C(25)	1.394(3)
C(44)–C(45)	1.386(4)
C(45)–C(46)	1.378(4)
C(36)–C(35)	1.376(4)
C(25)–C(26)	1.366(3)
C(34)–C(35)	1.385(4)
C(15)–C(16)	1.365(3)
C(26)–N(22)–C(23)	109.7(2)
C(12)–N(11)–O(11)	122.72(17)
C(12)–N(11)–C(11)	121.5(2)
O(11)–N(11)–C(11)	115.80(18)
C(46)–N(42)–C(43)	109.87(19)
C(32)–N(31)–O(31)	122.47(18)
C(32)–N(31)–C(31)	122.0(2)
O(31)–N(31)–C(31)	115.6(2)
C(36)–N(32)–C(33)	109.4(2)
C(42)–N(41)–O(41)	122.15(17)
C(42)–N(41)–C(41)	122.0(2)
O(41)–N(41)–C(41)	115.83(18)
N(42)–C(43)–C(44)	106.63(19)
N(42)–C(43)–C(42)	125.60(19)
C(44)–C(43)–C(42)	127.8(2)
C(16)–N(12)–C(13)	109.66(19)
N(41)–C(42)–C(43)	125.7(2)
N(12)–C(13)–C(14)	106.83(19)
N(12)–C(13)–C(12)	125.92(19)
C(14)–C(13)–C(12)	127.2(2)
N(22)–C(23)–C(24)	106.49(19)
N(22)–C(23)–C(22)	125.8(2)
C(24)–C(23)–C(22)	127.6(2)
C(22)–N(21)–O(21)	122.96(18)
C(22)–N(21)–C(21)	121.5(2)
O(21)–N(21)–C(21)	115.5(2)
N(32)–C(33)–C(34)	106.9(2)
N(32)–C(33)–C(32)	125.5(2)
C(34)–C(33)–C(32)	127.7(2)
C(13)–C(14)–C(15)	107.5(2)
N(11)–C(12)–C(13)	126.0(2)
C(23)–C(24)–C(25)	108.0(2)
C(45)–C(44)–C(43)	107.8(2)
N(21)–C(22)–C(23)	125.1(2)
N(31)–C(32)–C(33)	125.5(2)
C(46)–C(45)–C(44)	107.3(2)
N(42)–C(46)–C(45)	108.3(2)
N(32)–C(36)–C(35)	108.3(2)
C(26)–C(25)–C(24)	107.3(2)
N(22)–C(26)–C(25)	108.5(2)
C(35)–C(34)–C(33)	107.6(2)
C(16)–C(15)–C(14)	107.8(2)
C(36)–C(35)–C(34)	107.9(2)
N(12)–C(16)–C(15)	108.2(2)

Т а б л и ц а 3

Длины связей (Å) в структурах $\text{UO}_2(2\text{NP})_2(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cd}_2(2\text{NP})_4(\text{NO}_3)_4$

$\text{UO}_2(2\text{NP})_2(\text{NO}_3)_2$		$\text{Cd}_2(2\text{NP})_4(\text{NO}_3)_4$	
U(1)–O(2)#1	1.758(7)	Cd(1)–O(1)	2.242(3)
U(1)–O(2)	1.758(7)	Cd(1)–O(2)	2.284(3)
U(1)–O(1)#1	2.354(7)	Cd(1)–O(2)#1	2.343(3)
U(1)–O(1)	2.354(7)	Cd(1)–O(3)	2.349(4)
U(1)–O(4)	2.543(7)	Cd(1)–O(7)	2.376(4)
U(1)–O(4)#1	2.543(7)	Cd(1)–O(6)	2.413(3)
U(1)–O(3)	2.565(7)	Cd(1)–O(4)	2.521(4)
U(1)–O(3)#1	2.565(7)	N(6)–O(8)	1.220(5)
U(1)–N(3)	3.000(8)	N(6)–O(7)	1.267(5)
U(1)–N(3)#1	3.000(8)	N(6)–O(6)	1.267(5)
N(1)–C(2)	1.310(11)	O(1)–N(3)	1.346(5)
N(1)–O(1)	1.344(9)	O(4)–N(5)	1.250(5)
N(1)–C(1)	1.460(12)	N(4)–C(12)	1.350(8)
O(3)–N(3)	1.264(10)	N(4)–C(9)	1.374(6)
C(2)–C(3)	1.423(13)	N(2)–C(6)	1.349(7)
N(2)–C(6)	1.345(14)	N(2)–C(3)	1.375(6)
N(2)–C(3)	1.396(13)	N(5)–O(5)	1.222(5)
C(3)–C(4)	1.388(14)	N(5)–O(3)	1.251(6)
O(4)–N(3)	1.282(11)	N(3)–C(8)	1.293(6)
C(4)–C(5)	1.377(19)	N(3)–C(7)	1.462(7)
N(3)–O(5)	1.209(11)	C(8)–C(9)	1.411(7)
C(6)–C(5)	1.35(2)	C(5)–C(4)	1.368(10)
		C(5)–C(6)	1.385(9)
		C(9)–C(10)	1.395(7)
		C(3)–C(4)	1.399(7)
		C(3)–C(2)	1.401(7)
		C(10)–C(11)	1.403(9)
		C(12)–C(11)	1.337(9)
		O(2)–N(1)	1.368(4)
		O(2)–Cd(1)#1	2.343(3)
		N(1)–C(2)	1.298(6)
		N(1)–C(1)	1.481(6)

Примечание. #1 — атомы генерируются операциями симметрии — в структуре $\text{UO}_2(2\text{NP})_2(\text{NO}_3)_2$: $-X, -Y, -Z$; в структуре $\text{Cd}_2(2\text{NP})_4(\text{NO}_3)_4$: $0.5-X, 0.5-Y, -Z$ (то же и в табл. 4).

сдвиг полосы поглощения $\nu(\text{N}-\text{O})$ в низкочастотную область на $5-15 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об удлинении связи $\text{N}-\text{O}$. Вследствие координации лиганда к металлу происходит расщепление полосы поглощения в области двойных связей на две составляющие: $\nu(\text{C}=\text{N})$ и $\nu(\text{C}=\text{C})$. При этом полоса, обусловленная колебанием связи $\text{C}=\text{C}$ в ароматическом ядре 2NP, смещается в низкочас-

Т а б л и ц а 4

Значения некоторых валентных углов в структурах $UO_2(2NP)_2(NO_3)_2$ и $Cd_2(2NP)_4(NO_3)_4$

$UO_2(2NP)_2(NO_3)_2$		$Cd_2(2NP)_4(NO_3)_4$	
O(2)# 1-U(1)-O(2)	180.0(5)	O(1)-Cd(1)-O(2)	86.80(11)
O(2)# 1-U(1)-O(1)# 1	85.9(3)	O(1)-Cd(1)-O(2)# 1	159.29(11)
O(2)-U(1)-O(1)# 1	94.1(3)	O(2)-Cd(1)-O(2)# 1	73.82(11)
O(2)# 1-U(1)-O(1)	94.1(3)	O(1)-Cd(1)-O(3)	88.65(14)
O(2)-U(1)-O(1)	85.9(3)	O(2)-Cd(1)-O(3)	130.47(12)
O(1)# 1-U(1)-O(1)	180.0(3)	O(2)# 1-Cd(1)-O(3)	109.35(13)
O(2)# 1-U(1)-O(4)	89.2(3)	O(1)-Cd(1)-O(7)	104.62(13)
O(2)-U(1)-O(4)	90.8(3)	O(2)-Cd(1)-O(7)	147.78(11)
O(1)# 1-U(1)-O(4)	115.9(2)	O(2)# 1-Cd(1)-O(7)	88.83(11)
O(1)-U(1)-O(4)	64.1(2)	O(3)-Cd(1)-O(7)	80.58(13)
O(2)# 1-U(1)-O(4)# 1	90.8(3)	O(1)-Cd(1)-O(6)	89.24(12)
O(2)-U(1)-O(4)# 1	89.2(3)	O(2)-Cd(1)-O(6)	97.26(11)
O(1)# 1-U(1)-O(4)# 1	64.1(2)	O(2)# 1-Cd(1)-O(6)	86.13(11)
O(1)-U(1)-O(4)# 1	115.9(2)	O(3)-Cd(1)-O(6)	131.98(12)
O(4)-U(1)-O(4)# 1	180.0(5)	O(7)-Cd(1)-O(6)	53.79(11)
O(2)# 1-U(1)-O(3)	89.8(3)	O(1)-Cd(1)-O(4)	95.84(13)
O(2)-U(1)-O(3)	90.2(3)	O(2)-Cd(1)-O(4)	79.76(11)
O(1)# 1-U(1)-O(3)	66.4(2)	O(2)# 1-Cd(1)-O(4)	87.95(12)
O(1)-U(1)-O(3)	113.6(2)	O(3)-Cd(1)-O(4)	51.73(12)
O(4)-U(1)-O(3)	49.7(2)	O(7)-Cd(1)-O(4)	127.48(12)
O(4)# 1-U(1)-O(3)	130.3(2)	O(6)-Cd(1)-O(4)	173.92(12)
O(2)# 1-U(1)-O(3)# 1	90.2(3)	O(8)-N(6)-O(7)	121.4(4)
O(2)-U(1)-O(3)# 1	89.8(3)	O(8)-N(6)-O(6)	121.1(4)
O(1)# 1-U(1)-O(3)# 1	113.6(2)	O(7)-N(6)-O(6)	117.5(4)
O(1)-U(1)-O(3)# 1	66.4(2)	N(6)-O(6)-Cd(1)	93.4(3)
O(4)-U(1)-O(3)# 1	130.3(2)	N(3)-O(1)-Cd(1)	120.4(3)
O(4)# 1-U(1)-O(3)# 1	49.7(2)	N(5)-O(4)-Cd(1)	91.4(3)
O(3)-U(1)-O(3)# 1	180.0(2)	C(12)-N(4)-C(9)	108.7(5)
O(2)# 1-U(1)-N(3)	88.9(3)	N(6)-O(7)-Cd(1)	95.2(3)
O(2)-U(1)-N(3)	91.1(3)	C(6)-N(2)-C(3)	109.6(5)
O(1)# 1-U(1)-N(3)	90.9(2)	O(5)-N(5)-O(4)	122.8(5)
O(1)-U(1)-N(3)	89.1(2)	O(5)-N(5)-O(3)	120.4(5)
O(4)-U(1)-N(3)	25.1(2)	O(4)-N(5)-O(3)	116.8(4)
O(4)# 1-U(1)-N(3)	154.9(2)	N(5)-O(3)-Cd(1)	99.6(3)
O(3)-U(1)-N(3)	24.7(2)	C(8)-N(3)-O(1)	122.4(4)
O(3)# 1-U(1)-N(3)	155.3(2)	C(8)-N(3)-C(7)	123.2(5)
O(2)# 1-U(1)-N(3)# 1	91.1(3)	O(1)-N(3)-C(7)	114.4(4)
O(2)-U(1)-N(3)# 1	88.9(3)	N(3)-C(8)-C(9)	125.5(5)
O(1)# 1-U(1)-N(3)# 1	89.1(2)	C(4)-C(5)-C(6)	108.6(5)
O(1)-U(1)-N(3)# 1	90.9(2)	N(4)-C(9)-C(10)	106.9(5)
O(4)-U(1)-N(3)# 1	154.9(2)	N(4)-C(9)-C(8)	126.4(4)
O(4)# 1-U(1)-N(3)# 1	25.1(2)	C(10)-C(9)-C(8)	126.7(5)
O(3)-U(1)-N(3)# 1	155.3(2)	N(2)-C(3)-C(4)	106.9(5)
O(3)# 1-U(1)-N(3)# 1	24.7(2)	N(2)-C(3)-C(2)	126.9(4)
N(3)-U(1)-N(3)# 1	180.0(3)	C(4)-C(3)-C(2)	126.2(5)
C(2)-N(1)-O(1)	120.6(7)	N(2)-C(6)-C(5)	107.5(6)

тотную область (табл. 5). Такой характер ИК-спектров свидетельствует о координации лиганда через атом кислорода нитронной группы. В молекулу изучаемого нитрона входит пиррольный фрагмент, потому в ИК-спектрах мы должны наблюдать довольно интенсивную полосу поглощения в области 3400—4500 cm^{-1} . Но эта полоса присутствует только в ИК-спектрах комплексного соединения 2NP с уранил-ионом. В остальных случаях наблюдается уширенный пик в области 3200—3300 cm^{-1} . Такой характер пика может быть обусловлен образованием водородной связи между атомом кислорода нитронной группы и N-H протоном пиррольного фрагмента. Этим объясняется небольшая разница в смещении полос поглощения в спектрах некоординированного лиганда и комплексов на его основе.

Некоординированный лиганд и координационные соединения на его основе с диамагнитными металлами (Pd^{2+} , Zn^{2+} , UO_2^{2+} , Cd^{2+}) были исследованы методом 1H ЯМР-спектроскопии. Как видно из табл. 6, химические сдвиги протонов свободного лиганда и его координационных соединений несколько различаются. В ПМР-спектрах комплексных соединений наблюдается сдвиг сигналов в слабое поле, что вызвано уменьшением электронной плотности в органическом фрагменте. Следует отметить, что за счет координации 2NP к ионам металлов наибольший сдвиг наблюдается для протона H(2), расположенного в непосредственной близости от центра координации, и составляет 0.11—0.4 м.д.

Метод лантаноидных сдвигающих реагентов, наряду с другими способами, во многих случаях используется для определения конформации молекул или функциональных групп в растворе. Их применение основано на том, что вызываемые ЛСР лантаноидные индуцированные сдвиги определяются расположением протонов молекулы относительно координационного центра и могут быть рассчитаны. Этот подход мы и использовали для выяснения строения некоординированного лиганда. Важным фактом для установления конформации соединения 2NP в растворе является значительная величина ЛИС для протона H-5 гетероциклического фрагмента — в условиях эксперимента величина

Продолжение табл. 4

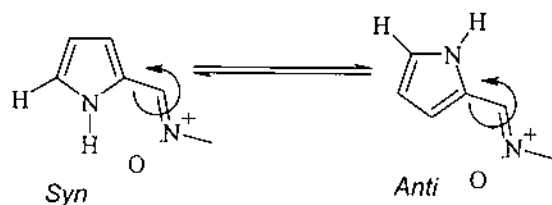
UO ₂ (2NP) ₂ (NO ₃) ₂		Cd ₂ (2NP) ₄ (NO ₃) ₄	
C(2)–N(1)–C(1)	123.8(8)	C(9)–C(10)–C(11)	106.7(5)
O(1)–N(1)–C(1)	115.4(8)	C(5)–C(4)–C(3)	107.3(6)
N(3)–O(3)–U(1)	97.3(5)	C(11)–C(12)–N(4)	109.8(6)
N(1)–C(2)–C(3)	125.6(8)	N(1)–O(2)–Cd(1)	123.8(2)
C(6)–N(2)–C(3)	106.6(11)	N(1)–O(2)–Cd(1)# 1	121.5(2)
C(4)–C(3)–N(2)	107.6(10)	Cd(1)–O(2)–Cd(1)# 1	106.18(11)
C(4)–C(3)–C(2)	125.2(11)	C(2)–N(1)–O(2)	121.2(4)
N(2)–C(3)–C(2)	127.1(9)	C(2)–N(1)–C(1)	123.9(4)
N(1)–O(1)–U(1)	132.4(5)	O(2)–N(1)–C(1)	114.8(3)
N(3)–O(4)–U(1)	97.8(5)	N(1)–C(2)–C(3)	127.5(4)
C(5)–C(4)–C(3)	107.3(12)	C(12)–C(11)–C(10)	107.8(6)
O(5)–N(3)–O(3)	123.0(9)		
O(5)–N(3)–O(4)	121.8(9)		
O(3)–N(3)–O(4)	115.1(8)		
O(5)–N(3)–U(1)	178.9(7)		
O(3)–N(3)–U(1)	58.0(4)		
O(4)–N(3)–U(1)	57.1(4)		
C(5)–C(6)–N(2)	110.9(13)		
C(6)–C(5)–C(4)	107.6(10)		

Т а б л и ц а 5

Положения основных полос поглощения в ИК-спектрах 2NP и координационных соединений на его основе

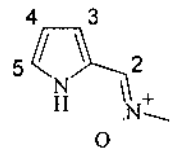
Соединение	ν (C=N, C=C)	ν (N–O)
	см ⁻¹	
2NP	1630	1145
Zn(2NP) ₂ Cl ₂	1640	1130
Mn(2NP) ₂ Cl ₂	1630, 1650	1135
Pd(2NP) ₂ Cl ₂	1600, 1630	1170
UO ₂ (2NP) ₂ (NO ₃) ₂	1650	1140
Cd ₂ (2NP) ₄ (NO ₃) ₄	1655	1140

ЛИС составляла 3.8. Это свидетельствует о близости данного протона к парамагнитному центру молекулы ЛСР, которая возможна только для *syn*-конформации лиганда в растворе:



Т а б л и ц а 6

Химические сдвиги протонов (групп протонов*), м.д.



Соединение	1	2	3	4	5
2NP	3.71	7.52	6.52	6.30	6.98
UO ₂ (2NP) ₂ (NO ₃) ₂	4.00	7.92	7.04	6.41	7.11
Cd ₂ (2NP) ₄ (NO ₃) ₄	3.73	7.63	6.71	6.34	7.08
Zn(2NP) ₂ Cl ₂	3.87	7.81	6.91	6.47	7.25
Pd(2NP) ₂ Cl ₂	3.76	7.67	6.81	6.37	7.16

* Спектры записаны в CD₃CN.

Рентгеноструктурное исследование показало, что в кристаллическом состоянии некоординированный лиганд находится в *syn*-форме (рис. 1) (четыре независимые молекулы лигандов). Длина связи C=N (1.297 Å) нитронной группы близка к стандартной длине ковалентной связи C=N (1.28 Å) [11]. Длина связи N–O (1.316 Å) имеет промежуточное значение между одинарной N–O (1.4 Å) и двойной N=O (1.22 Å). Молекулы воды, присутствующие в кристалле, связаны водородными связями с атомами кислорода нитронной группы ($d(\text{H}_{\text{воды}}-\text{O}_{\text{нитр}}) = 2 \text{ \AA}$).

Координационный полиэдр урана в соединении UO₂(2NP)₂(NO₃)₂ можно охарактеризовать как гексагональную бипирамиду (координационное число 8), в аксиальных положениях которой находятся два атома кислорода уранильной группы (рис. 2, а). Экваториальные позиции занимают шесть атомов кислорода двух нитронных и двух нитратных групп. Лиганд в координационном соединении находится в *syn*-форме. При координации лиганда к центральному атому длина связи N–O увеличивается на 0.028 Å по сравнению со свободным лигандом. Длина связи C=N также увеличивается на 0.013 Å и составляет 1.31 Å. Атом водорода пиррольного фрагмента в структуре UO₂(2NP)₂(NO₃)₂ образует водородные связи с двумя атомами кислорода O(1) и O(2), длина которых составляет 2.3 (0.1) и 2.8 (0.1) Å соответственно. Угол между плоскостями C(3)–C(4)–C(5)–C(6)–N(2) и C(2)–N(1)–C(1) равен 6.53° (0.81) (рис. 2, б).

Используя геометрические критерии [12], ко-

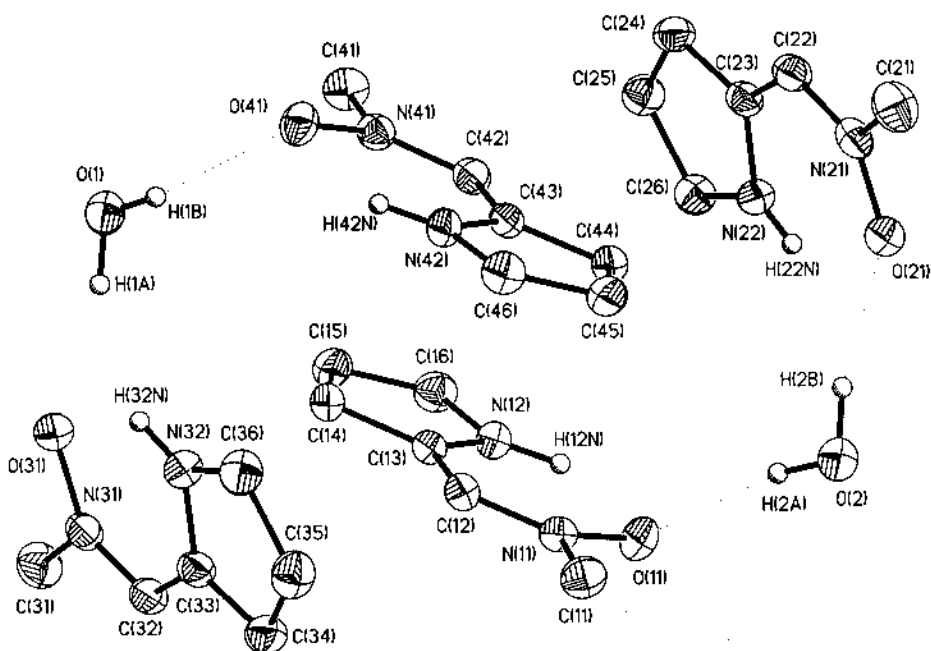


Рис. 1. Молекулярное строение соединения 2NP (20 %-е тепловые эллипсоиды).

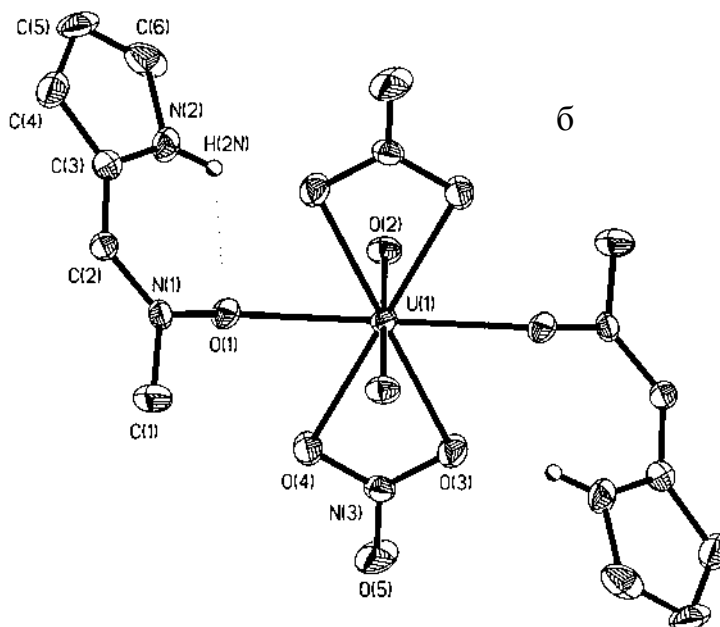
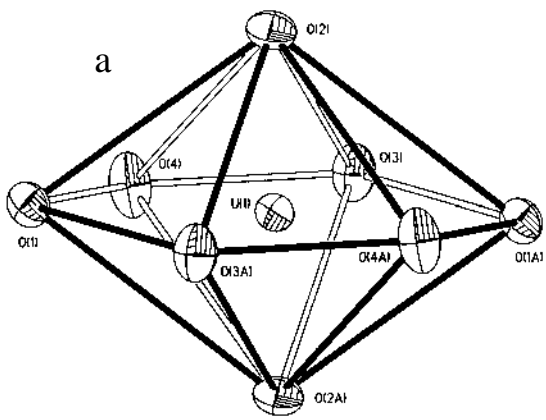


Рис. 2. Координационное окружение урана (а) и молекулярное строение комплекса $UO_2(2NP)_2(NO_3)_2$ (б) (30 %-е тепловые эллипсоиды).

ординационный полиэдр иона кадмия в $Cd_2(2NP)_4(NO_3)_4$ интерпретировали как искаженный одношапочный октаэдр (координационное число кадмия 7) (рис. 3, а). Углы между гранями, определяющими геометрию многогранника, составляют

31.7° , 43.8° , 25.3° соответственно. В идеальном одношапочном октаэдре (C_{3v}) эти углы равны и составляют 24.2° . Позицию шапки в октаэдре занимает атом кислорода O(4) нитратной группы. Координационная сфера кадмия образова-



динированном и свободном лиганде практически не изменяется и составляет 1.297 Å.

Угол между плоскостями C(3)–C(4)–C(5)–C(6)–N(2) и C(2)–N(1)–C(1)–O(2) равен 10.58° (0.38), а между плоскостями C(9)–C(10)–C(11)–C(12)–N(4) и C(8)–N(3)–C(7)–O(1) — 7.22°. Атом водорода H(2) образует внутримолекулярные водородные связи с двумя атомами кислорода O(2) и O(4) нитронной и нитратной групп, длина которых составляет 2.104 и 2.126 Å соответственно. Атом водорода H(4) образует только одну водородную связь (2.207 Å) с атомом кислорода O(1) нитронной группы (рис. 3, б).

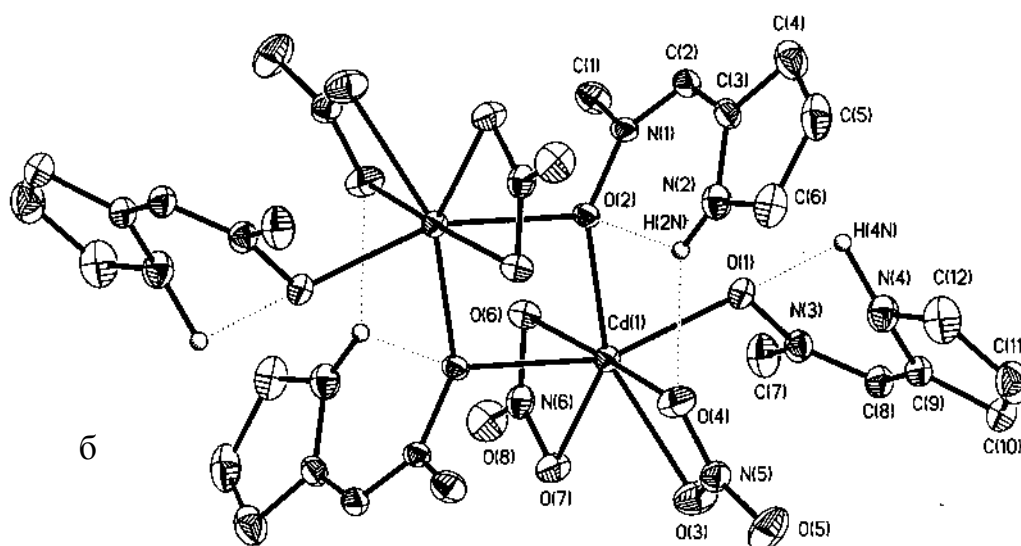


Рис. 3. Координационное окружение кадмия (а) и молекулярное строение комплекса $\text{Cd}_2(\text{2NP})_4(\text{NO}_3)_4$ (б) (20 %-е тепловые эллипсоиды).

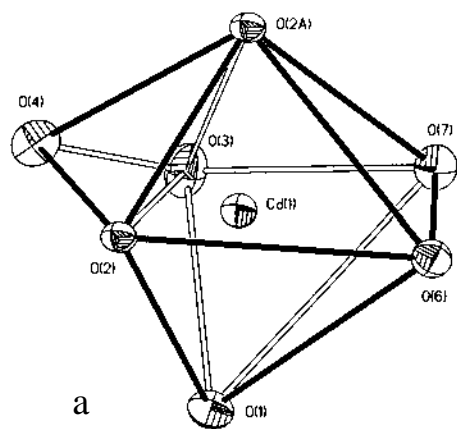
на семью атомами кислорода. При этом две нитратные группы координируются к центральному иону бидентатно-хелатно, одна молекула 2NP координируется монодентатно, две молекулы 2NP — бидентатно-мостиково. Структура $\text{Cd}_2(\text{2NP})_4(\text{NO}_3)_4$ представляет собой центросимметричный димер, который образуется за счет мостиковой функции кислорода нитронной группы, координационные центры находятся на расстоянии 3.7 Å друг от друга. Наибольшая длина связи металл—лиганд составляет 2.521(4) Å для Cd(1)–O(4).

При координации лиганда к центральному атому длина связи N–O молекулы лиганда, который координируется монодентатно-мостиково, увеличивается на 0.052 Å и составляет 1.368 Å. В свою очередь, длина связи N–O монодентатно координирующейся молекулы 2NP увеличивается только на 0.03 Å. Длина связи C=N в коор-

Таким образом, в работе синтезированы новый лиганд С-2-пиррол-N-метилнитрон и координационные соединения на его основе с ионами цинка, кадмия, палладия, марганца и уранил-ионом. Полученные соединения исследованы с помощью ИК-, ЯМР-спектроскопии и методом рентгеноструктурного анализа.

РЕЗЮМЕ. Синтезовані новий ліганд С-2-піррол-N-метилнітрон та координаційні сполуки на його основі з йонами цинку, кадмію, паладію, марганцю та ураніл-іоном. Отримані сполуки досліджені за допомогою ІЧ-, ЯМР-спектроскопії та методом рентгеноструктурного аналізу.

SUMMARY. New ligand C-2-pyrrole-N-methylnitron and their complexes with some *d*-metals and uranyl-ion were synthesized. These compounds with the use UR-, NMR-spectroscopy and X-ray were investigated.



1. Скопенко В.В. // Тез. докл. XXI междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. -Киев, 2003. -С. 20, 21.
2. Dobashi T.S., Parker D.R., Grubbs E.J. // J. Amer. Chem. Soc. -1977. -**99**, № 16. -P. 5382—5387.
3. Распертова И.В., Жигалко М.В., Шишкин О.В., Лампека Р.Д. // Журн. структур. химии. -2003. -**44**, № 6. -С. 1161—1164.
4. Распертова И.В., Осецька О.В., Лампека Р.Д. // Докл. АН України. -2002. -С. 144—147.
5. Tufariello J.J. 1.3-Dipolar Cycloaddition Chemistry. -New York: J. Wiley, 1984. -P. 83.
6. Синтез органических препаратов. Сб. 8. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958. -С. 44.
7. Дорошук Р.О., Хоменко Д.М., Лампека Р.Д. // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. хім. -2005. -Вип. 42. -С. 14, 15.
8. North A.C.T., Phillips D.C., Mathews F.S. // Acta Crystallogr. (A). -1968. -**24**, № 2. -P. 351—359.
9. Sheldrick G.M. SHELXS97. Program for the Solution of Crystal Structure. -University of Gottingen, Germany, 1997.
10. Sheldrick G.M. SHELXL97. Program for the Refinement of crystal Structures. -University of Gottingen, Gottingen, Germany, 1977.
11. Общая органическая химия / Под. ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. Т. 9. Кислородсодержащие, серусодержащие и другие гетероциклы / Под. ред. П.Г. Сэмса. -Пер. с англ. / Под. ред. Н.К. Кочеткова. -М.: Химия, 1985.
12. Kouba J.K., Wreford S.S. // Inorg. Chem. -1976. -**15**, № 6. -P. 1463—1465.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Поступила 23.10.2005

УДК 541.183

Н.И. Ермохина, В.И. Литвин, В.Г. Ильин, П.А. Манорик

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТОГО ДИОКСИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С КРАУН-ЭФИРАМИ

Золь-гель методом с использованием тетрабутоксид титана и комплексов натрия с краун-эфирами в качестве структуронаправляющих агентов получены и охарактеризованы образцы термически устойчивого мезопористого диоксида титана с различным содержанием анатаза.

С тех пор, как в 1992 году были синтезированы кремнеземные мезопористые молекулярные сита типа MCM-41 [1], использование различных ПАВ и амфифильных блоксополимеров в качестве темплатов для формирования мезопористых структур перенесено в область получения мезопористых металлоксидов, в том числе и TiO₂ [2—10]. Мезопористый диоксид титана привлекает особое внимание исследователей, поскольку материалы на его основе интересны не только как адсорбенты, но и как высокоактивные (фото)катализаторы и др.

Ставшие традиционными маршруты синтеза мезоструктур включают образование гибридных интермедиатов (мезофаз) I класса [7]. Органическая и неорганическая компоненты в них слабо связаны между собой посредством водородных связей, ван-дер-ваальсовых или электростатических сил. Сравнительно недавно возникший подход с использованием лиганд-ассистирующего темплатирования основывается на химическом взаимодействии (ковалентном, ион-ковалентном или Льюисовском кислотном-основном) между неор-

ганическим предшественником и комплексообразующими группами органического реагента [7], то есть обеспечивает формирование гибридных мезофаз II класса. В частности, такой подход использован [11] для получения новых гибридных органо-неорганических материалов на основе производных дибензо-18-краун-6, которые "ковалентно вшиты" в неорганическую матрицу посредством двух или четырех Si—C связей.

Вместе с тем данные о темплатирующем действии краун-эфиров (образование гибридных интермедиатов I класса) при синтезе мезопористых материалов в литературе отсутствуют. В этой связи несомненный интерес представляют эксперименты по синтезу цеолита типа EMT [12, 13]. Впервые EMT был получен Дельпрато и сотрудниками [12] с использованием 18-краун-6 в качестве темплата, который играет в процессе образования цеолита ключевую структуронаправляющую роль в форме [Na-18-краун-6]⁺ комплекса. Сан и сотрудники [13] усовершенствовали методику синтеза, кардинально изменив свойства растворителя введением в традиционную реакцион-

© Н.И. Ермохина, В.И. Литвин, В.Г. Ильин, П.А. Манорик, 2007